

2

51

Int. Cl. 2:

C 14 /00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 32 217 A 1

Behördenzeichen

## Offenlegungsschrift 27 32 217

11  
21  
27  
43

Aktenzeichen: P 27 32 217.4  
Anmeldetag: 16. 7. 77  
Offenlegungstag: 1. 2. 79

30 Unionspriorität:

---

50 Bezeichnung: Verwendung feinteiliger wasserunlöslicher Alkalialuminiumsilikate bei der Lederherstellung

70 Anmelder: Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf

72 Erfinder: Plapper, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;  
Schumann, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 4006 Erkrath;  
Schwuger, Milan-Johann, Dipl.-Ing. Dr., 5657 Haan;  
Smolka, Heinz Gerd, Dipl.-Chem. Dr., 4018 Langenfeld; Arndt, Emanuel,  
4000 Düsseldorf; Ruscheinsky, Emil, 5090 Leverkusen

---

DE 27 32 217 A 1

Düsseldorf, den 13.7.1977  
Henkelstraße 67  
Dr. Bz/Et

Henkel Kommanditgesell-  
schaft auf Aktien  
Patente und Literatur

Patentanmeldung

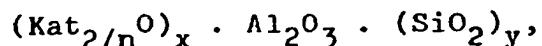
2732217

D 5602

Verwendung feinteiliger wasserunlöslicher Alkali-  
aluminumsilikate bei der Lederherstellung

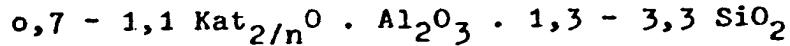
Patentansprüche

1. Verwendung feinteiliger wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser-  
enthaltender Alkalialuminumsilikate der allgemeinen Formel



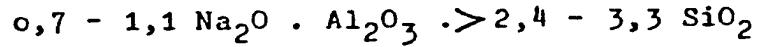
in der Kat ein Alkalimetallion, vorzugsweise Natriumion, x eine  
Zahl von 0,7 - 1,5, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4  
bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 25  $\mu$ , vorzugsweise  
1 bis 12  $\mu$ , die ein Calciumbindervermögen von 20 - 200 mg CaO/g  
wasserfreier Aktivsubstanz aufweisen, bei der Lederherstellung.

2. Verwendung feinteiliger Alkalialuminumsilikate nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß solche Produkte eingesetzt werden,  
die der allgemeinen Formel



entsprechen.

3. Verwendung feinteiliger Alkalialuminumsilikate nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß solche Produkte eingesetzt werden, die  
der allgemeinen Formel



entsprechen.

/2

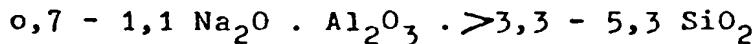
809885/0151

ORIGINAL INSPECTED

-2-

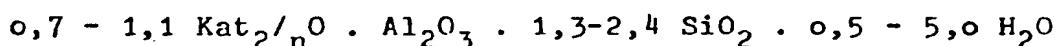
2732217

4. Verwendung feinteiliger Alkalialuminiumsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß solche Produkte eingesetzt werden, die der allgemeinen Formel



entsprechen.

5. Verwendung feinteiliger Alkalialuminiumsilikate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus calciniertem Kaolin hergestellte Produkte eingesetzt werden, die der allgemeinen Formel



entsprechen.

6. Verwendung feinteiliger Alkalialuminiumsilikate gemäß Ansprüchen 1- 5 in Kombination mit anionischen und/oder nicht-ionischen Tensiden in Mengen von 10-50 g/l Silikat und 10-50 g/l Tensid zur Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen.

7. Verwendung feinteiliger Alkalialuminiumsilikate gemäß Ansprüchen 1-5 in Kombination mit Addukten von 5-30 Mol Athylen-oxid an höhere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren oder Fettamine mit 8 - 18 C-Atomen zur Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen.

8. Verwendung feinteiliger Alkalialuminiumsilikate gemäß Ansprüchen 1 - 5 in einer Menge von 5 - 80 g/l zum Gerben und Nachgerben von Pelzfellern und Leder in Kombination mit Chrom-gerbstoffen, synthetischen und/oder pflanzlichen Gerbstoffen.

9. Verwendung feinteiliger Alkalialuminiumsilikate gemäß Ansprüchen 1 - 5 in einer Menge von 2 bis 20 g/l zur Neutralisation von Leder.

/3

809885/0151

## Verwendung feinteiliger wasserunlöslicher Alkalialuminiumsilikate bei der Lederherstellung

Eines der aktuellsten Probleme bei der Lederherstellung ist der teilweise oder vollständige Ersatz von Hilfsmitteln, die die Abwässe der Betriebe stark belasten. Dies ist in besonderem Maße der Fall bei der Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen sowie bei der Gerbung von Pelzfellern und Leder. Hierbei werden außer Gerbstoffen sonstige Hilfsmittel, wie Löse- und Entfettungsmittel, Tenside, Elektrolyte, Phosphate, Neutralisationsmittel usw. eingesetzt.

Die Erfindung hat zum Ziel, den Chemikalieneinsatz und die Abwasserbelastung bei der Lederherstellung zu vermindern. Zu diesem Zweck werden erfindungsgemäß bestimmte Alkalialuminumsilikate eingesetzt, die die üblicherweise verwendeten Hilfsmittel teilweise oder vollständig ersetzen können und die infolge ihrer ökologischen Unbedenklichkeit zu einer erheblichen Verbesserung der Abwassersituation führen.

Der Einsatz der Alkalialuminumsilikate hat sich insbesondere bei den folgenden Prozessen als nützlich erwiesen:

A. Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen

Die heute vielfach verwendeten Pickelblößen als Ausgangsmaterial für die Lederherstellung sind mit Salz und Säure vorbehandelt und dadurch konserviert. Der pH-Wert des Materials in diesem Zustand ist < 2.

In der vor der eigentlichen Gerbung stattfindenden Entfettung muß unbedingt darauf geachtet werden, daß eine Schädigung der Hautstruktur durch Quellung vermieden wird. Dies geschieht im allgemeinen durch konzentrierte Salzlösungen ( $6^{\circ}$  -  $8^{\circ}$ /Bé). Zur Entfettung werden je nach

- 4 -

2732217

Art der vorgesehenen Gerbung anionische oder nichtionische Tenside und eventuell auch Lösungsmittel den Flotten zugesetzt.

Seit die Gerbwirkung von Polyphosphaten bekannt ist, setzt man beim Aufweichen und Entfetten des Hautmaterials Polyphosphate wie Hexamethaphosphat zu. Durch deren schwache Gerbwirkung wird die Quellung verhindert.

Die Gerbwirkung selbst ist jedoch nicht so ausgeprägt, daß dadurch der Ledercharakter in diesem Stadium der Lederherstellung bereits festgelegt ist.

Der Einsatz der Alkalialuminiumsilikate bei der Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen führt insbesondere zu folgenden Vorteilen:

1. Durch die Einsparung von Phosphaten wird die Gefahr der Eutrophierung von Gewässern, hervorgerufen durch phosphathaltige Abwärser, vermindert.
2. Auf die Verwendung von Lösungsmitteln zur Entfettung der Pickelblößen kann teilweise oder ganz verzichtet werden.
3. Die Alkalialuminiumsilikate weisen ein erhebliches Säurebindungsvermögen auf und wirken dadurch entpickelnd.
4. Die von der Verwendung der Polyphosphate her bekannte Bildung störend gefärbter Chrom-Phosphat-Komplexe bei der anschließenden Chromgerbung wird vermieden.

/5

809885/0151

-5-

B. Gerbung von Pelzfellern und Leder

Die weitaus bedeutendste Gerbungsart ist die Chromgerbung. Sie beruht auf der Azidokomplexbildung und der Agglomeration der basischen Chromsalze mit den Carboxylgruppen des Kollagens.

Daneben besitzen auch andere basische Metallsalze wie die des Eisens, Aluminiums, Zirkons, Titans und des Siliciums gerbende Eigenschaften. In der Praxis durchgesetzt haben sich jedoch lediglich bestimmte Aluminium- und Zirkonsalze als Kombinationsgerbstoffe. Siliciumverbindungen werden praktisch nicht eingesetzt, da die Ausgangsmaterialien, meist spezielle Wassergläser, im sauren Gerbmedium schwierig zu handhaben sind. Zusätzlich ist die Lederqualität speziell nach Alterung meist ungenügend, da Verhärtung, spröder Griff und Verlust der Reissfestigkeit eintreten können.

Der Einsatz der Alkalialuminiumsilikate insbesondere bei der Chromgerbung bzw. der Kombinationsgerbung mit Chrom-, Aluminium- und Siliziumgerbstoffen führt zu folgenden Vorteilen:

1. Durch Verminderung der Menge an Chromgerbstoffen wird eine erhebliche Entlastung der Abwässer der Gerbereien erreicht. Der Chromgehalt reduziert sich dabei überproportional. Bei einer Reduzierung der Chrommenge um 50 % in der Flotte enthalten die Abwässer im Vergleich zur reinen Chromgerbung nur noch bis zu 15 % der üblichen Menge, wie aus einer Veröffentlichung von Dr. Ing. Siegfried Felten in "Wasser, Luft und Betrieb", Heft 3, 1964 hervorgeht.
2. Die beschriebenen Nachteile der Siliziumgerbstoffe werden vermieden, da sich die Alkalialuminiumsilikate in dem bei der Gerbung vorliegenden sauren Medium (pH 3 - 4,5) zu Natriumsalzen, Aluminiumsalzen und polymeren Kieselsäuren in feinster Verteilung auflösen.

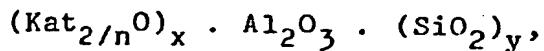
3. Bei der Kombinationsgerbung wirken die Alkalialuminiumsilikate durch den eigenen Säureverbrauch selbstabstumpfend. Auf den Einsatz zusätzlicher Abstumpfungsmittel kann daher verzichtet werden. Gleichzeitig wird die Gerbwirkung verstärkt.

4. Bei der Neutralisation der Chromleder können die erfindungsgemäß zu verwendenden Alkalialuminiumsilikate als Neutralisationsmittel eingesetzt werden, ohne das die Leder sich durch Polyphosphate unangenehm grün verfärbeln. Sie wirken dabei gleichzeitig als maskierendes Salz, wodurch das Ausfällen von hochbasischen Chromsalzen vermieden wird. Zusätzlich wird ein Nachgerbeffekt erreicht.

5. Kochsalz und andere Elektrolyte können teilweise oder vollständig eingespart werden, so daß die Abwässer im Vergleich zum üblichen Verfahren nur geringe Mengen an Elektrolyten enthalten.

6. Die Alkalialuminiumsilikate lassen sich leicht und gefahrlos lagern und handhaben.

// Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung feinteiliger wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Alkalialuminiumsilikate der allgemeinen Formel



in der Kat ein Alkalimetallion, vorzugsweise Natriumion, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 25  $\mu$ , vorzugsweise von 1 bis 12  $\mu$  die ein Calciumbindevermögen von 20 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisen, bei der Lederherstellung.

-7-

2732217

Das Calciumbindevermögen wird nach dem im Beispielteil angegebenen Verfahren ermittelt.

Die erfundungsgemäß einzusetzenden Alkalialuminumsilikate lassen sich in einfacher Weise synthetisch herstellen, z. B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser. Zu diesem Zweck können wässrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wässrige Lösung vorliegenden Komponente, umgesetzt werden. Auch durch Vermischen beider, in festem Zustand vorliegenden Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  lassen sich durch Umsetzen mit Alkalisilikat- bzw. Aluminatlösungen Alkalialuminumsilikate herstellen. Schließlich bilden sich derartige Substanzen auch aus der Schmelze, jedoch erscheint dieses Verfahren wegen der erforderlichen hohen Schmelztemperaturen und der Notwendigkeit, die Schmelze in feinverteilte Produkte überführen zu müssen, wirtschaftlich weniger interessant.

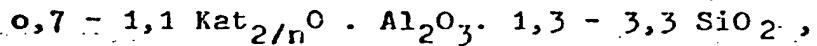
Die durch Fällung hergestellten oder nach anderen Verfahren in feinverteiltem Zustand in wässrige Suspension überführten Alkalialuminiumsilikate können durch Erhitzen auf Temperaturen von 50 - 200° C vom amorphen in den gealterten bzw. in den kristallinen Zustand überführt werden. Das in wässriger Suspension vorliegende, amorphe oder kristalline Alkalialuminiumsilikat lässt sich durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50 - 800° C trocknen. Je nach den Trockungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Wasserfreie Produkte erhält man bei 800° C. Bevorzugt sind jedoch die wasserhaltigen Produkte, insbesondere solche, wie sie bei Trocknung bei 50-400° C, insbesondere 50 - 200° C erhalten werden. Geeignete Produkte können auf ihr Gesamtgewicht bezogen z. B. Wassergehalte von ca. 2 - 30 % aufweisen, meist ca. 8 - 27 %.

Zur Ausbildung der gewünschten geringen Teilchengrößen von 1 - 12  $\mu$  können bereits die Fällungsbedingungen beitragen, wobei man die miteinander vermischten Aluminat- und Silikatlösungen - die auch gleichzeitig in das Reaktionsgefäß geleitet werden können - starken Scherkräften aussetzt, indem man z. B. die Suspension intensiv röhrt. Stellt man kristallisierte Alkalialuminiumsilikate her - diese werden erfahrungsgemäß bevorzugt eingesetzt - so verhindert man die Ausbildung großer, gegebenenfalls sich durchdringender Kristalle durch langsames Führen der kristallisierenden Masse.

Blatt 9 zur Patentanmeldung D 5602

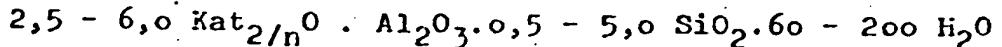
Trotzdem kann beim Trocknen eine unerwünschte Agglomeration von Kristallpartikeln eintreten, so daß es sich empfehlen kann, diese Sekundärteilchen in geeigneter Weise, z. B. durch Windsichten zu entfernen. Auch in größerem Zustand anfallende Alkalialuminiumsilikate, die auf die gewünschte Korngröße gemahlen worden sind, lassen sich verwenden. Hierzu eignen sich z. B. Mühlen und/oder Windsichter bzw. deren Kombinationen.

Bevorzugte Produkte sind z. B. synthetisch hergestellte kristalline Alkalialuminiumsilikate der Zusammensetzung



in der Kat ein Alkalikation, vorzugsweise ein Natriumkation, darstellt. Es ist vorteilhaft, wenn die Alkalialuminiumsilikat-Kristallite abgerundete Ecken und Kanten aufweisen.

Will man die Alkalialuminiumsilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten herstellen, so geht man mit Vorteil von einem Ansatz aus, dessen molare Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich



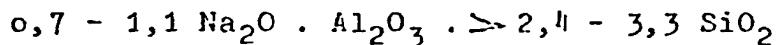
liegt, wobei Kat<sub>2/n</sub> die oben angegebene Bedeutung hat und insbesondere das Natriumion bedeutet. Dieser Ansatz wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht. Vorteilhafterweise geschieht dies dadurch, daß man den Ansatz wenigstens 1/2 Stunde auf 70 - 120° C, vorzugsweise auf 80 - 95° C unter Röhren erwärmt. Das kristalline Produkt wird auf einfache

Weise durch Abtrennen der flüssigen Phase isoliert. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, die Produkte vor der Weiterverarbeitung mit Wasser nachzuwaschen und zu trocknen. Auch beim Arbeiten mit einem Ansatz, dessen Zusammensetzung wenig von der oben angegebenen abweicht, erhält man noch Produkte mit abgerundeten Ecken und Kanten, insbesondere, wenn sich die Abweichung nur auf einen der oben angegebenen vier Konzentrationsparameter bezieht.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß auch solche feinteiligen wasserunlöslichen Alkalialuminiumsilikate verwenden, die in Gegenwart von wasserlöslichen anorganischen oder organischen Dispergiermitteln gefällt und gealtert bzw. kristallisiert worden sind. Derartige Produkte sind in technisch einfacherer Weise zugänglich. Als wasserlösliche organische Dispergiermittel eignen sich Tenside, nichttensidartige aromatische Sulfonsäuren und Verbindungen mit Komplexbildungsvermögen für Calcium. Die genannten Dispergiermittel können in beliebiger Weise vor oder während der Fällung in das Reaktionsgemisch eingebbracht werden, sie können z. B. als Lösung vorgelegt oder in der Aluminat- und/oder Silikatlösung aufgelöst werden. Besonders gute Effekte werden erzielt, wenn das Dispergiermittel in der Silikatlösung gelöst wird. Die Menge des Dispergiermittels sollte wenigstens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-% betragen, bezogen auf den gesamten Fällungsansatz. Zum Altern bzw. Kristallisieren wird das Fällungsprodukt 1/2 - 24 Stunden auf Temperaturen von 50 - 200° C erhitzt. Aus der Vielzahl brauchbarer Dispergiermittel sind z. B. Natriumlauryläthersulfat, Natriumpolyacrylat, Hydroxyäthandiphosphonat und andere zu nennen.

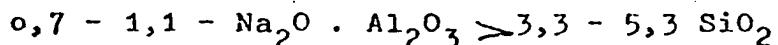
2732217

Eine in ihrer Kristallstruktur besondere Variante der erfindungsgemäß einzusetzenden Alkalialuminiumsilikate stellen Verbindungen der allgemeinen Formel

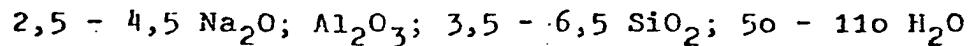


dar. In der Einsatzmöglichkeit als Seifhilfsmittel bestehen zu den anderen genannten Alkalialuminiumsilikaten keine Unterschiede.

Eine weitere Variante der erfindungsgemäß einzusetzenden feinteiligen, wasserunlöslichen Alkalialuminiumsilikate stellen Verbindungen der Formel



dar. Bei der Herstellung derartiger Produkte geht man von einem Ansatz aus, dessen molare Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich



liegt. Dieser Ansatz wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht. Vorteilhafterweise geschieht dies dadurch, daß man den Ansatz unter kräftigem Röhren wenigstens 1/2 Stunde auf 100 - 200° C, vorzugsweise auf 130 - 160° C erwärmt. Das kristalline Produkt wird auf einfache Weise durch Abtrennen der flüssigen Phase isoliert. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, die Produkte vor der Weiterverarbeitung mit Wasser nachzuwaschen

809885/0151

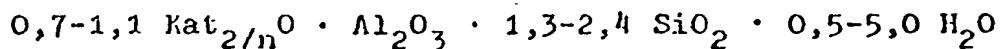
/12

Blatt 12 zur Patentanmeldung 5602

Patente und Literatur

und bei Temperaturen von 20 - 200°C zu trocknen. Die so getrockneten Produkte enthalten noch gebundenes Wasser. Stellt man die Produkte in der beschriebenen Weise her, so erhält man sehr feine Kristallite, die sich zu kugeligen Partikeln, eventuell zu Hohlkugeln von ca. 1 bis 4 µ Durchmesser zusammenlagern.

Für die erfindungsgemäße Verwendung sind ferner Alkalialuminiumsilikate geeignet, die sich aus calciniertem (destrukturiertem) Kaolin durch hydrothermale Behandlung mit wäßrigem Alkalihydroxid herstellen lassen. Den Produkten kommt die Formel



zu, wobei Kat eine Alkalikation, insbesondere ein Natriumkation bedeutet. Die Herstellung der Alkalialuminiumsilikate aus calciniertem Kaolin führt ohne besonderen technischen Aufwand direkt zu einem sehr feinteiligen Produkt. Die hydrothermale Behandlung des zuvor bei 500 bis 800°C calcinierten Kaolins mit wäßrigem Alkalihydroxid wird bei 50 bis 100°C durchgeführt. Die dabei stattfindende Kristallisierungsreaktion ist im allgemeinen nach 0,5 - 3 Stunden abgeschlossen.

Marktgängige, geschlämme Kaoline bestehen überwiegend aus dem Tonmineral Kaolinit mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ , das eine Schichtstruktur aufweist. Um daraus durch hydrothermale Behandlung mit Alkalihydroxid zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Alkalialuminiumsilikaten zu gelangen, ist zunächst eine Destrukturierung des Kaolins erforderlich, die am zweckmäßigsten durch zwei- bis vierstündiges Erhitzen des Kaolins auf Temperaturen von 500 bis 800°C erfolgt. Dabei entsteht aus dem Kaolin der röntgenamorphe wasserfreie Metakaolin. Außer durch Calcinerung lässt sich die Destrukturierung des Kaolins auch durch mechanische Behandlung (Mahlen) oder durch Säurebehandlung bewirken.

/13

809885/0151

ORIGINAL INSPECTED

Blatt 13 zur Patentanmeldung D 5602

Die als Ausgangsmaterial brauchbaren Kaoline sind helle Pulver von großer Reinheit; allerdings ist ihr Eisengehalt mit ca. 2000 bis 10 000 ppm. Fe wesentlich höher als die Werte von 20 bis 100 ppm. Fe bei den durch Fällung aus Alkalisilikat- und Alkalialuminatlösungen hergestellten Alkalialuminumsilikaten. Dieser höhere Eisengehalt in den aus Kaolin hergestellten Alkalialuminumsilikaten ist nicht von Nachteil, da das Eisen in Form von Eisenoxid fest in das Alkalialuminumsilikatgitter eingebaut ist und nicht herausgelöst wird. Bei der hydrothermalen Einwirkung von Natriumhydroxid auf destrukturiertes Kaolin entsteht ein Natriumaluminumsilikat mit einer kubischen, Faujasit-ähnlichen Struktur.

X

Erfindungsgemäß einsetzbare Alkalialuminumsilikate lassen sich aus calciniertem (destrukturiertem) Kaolin auch durch hydrothermale Behandlung mit wässrigem Alkalihydroxid unter Zusatz von Siliciumdioxid oder einer Siliciumdioxid liefernden Verbindung herstellen. Das dabei im allgemeinen erhaltenen Gemisch von Alkalialuminumsilikaten unterschiedlicher Kristallstruktur besteht aus sehr feinteiligen Kristallpartikeln, die einen Durchmesser kleiner als 20 µ aufweisen und sich meist zu 100 % aus Teilchen kleiner als 10 µ zusammensetzen. In der Praxis führt man diese Umsetzung des destrukturierten Kaolins vorzugsweise mit Natronlauge und Wasserglas durch. Dabei entsteht ein Natriumaluminumsilikat J, das in der Literatur mit mehreren Namen, z. B. als Molekularsieb 13 X oder Zeolith NaX bezeichnet wird (vgl. O. Grubner, P. Jíru und M. Rálek, "Molekularsiebe", Berlin 1968, S. 32, 85 - 89), wenn man den Ansatz bei der hydrothermalen Behandlung vorzugsweise nicht röhrt, allenfalls geringe Scherenergien einbringt, und mit der Temperatur vorzugsweise um 10 - 20° C unter der Siedetemperatur (ca. 103° C) bleibt. Das Natriumaluminumsilikat J weist eine dem natürlich vorkommenden Faujasit ähnliche, kubische Kristallstruktur auf. Die Umwandlungsreaktion kann insbesondere durch Röhren des Ansatzes, durch erhöhte Temperatur (Siedehitze bei Normaldruck oder im Autoklaven) und höhere Silikatmengen, d. h. durch ein molares Ansatzverhältnis

nis  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Na}_2\text{O}$  von wenigstens 1, insbesondere 1,0 - 1,45, so beeinflußt werden, daß neben bzw. statt Natriumaluminumsilikat J das Natriumaluminumsilikat F entsteht. Das Natriumaluminumsilikat F wird in der Literatur als "Zeolith P" oder "Typ B" bezeichnet (vgl. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", New York 1974, S. 72). Das Natriumaluminumsilikat F besitzt eine den natürlich vorkommenden Zeolithen Gismondin und Garronit ähnliche Struktur und liegt in Form äußerlich kugelig erscheinender Kristallite vor. Allgemein gilt, daß die Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminumsilikat F und für Gemische aus J und F weniger kritisch sind, als die für einen reinen Kristalltyp A.

Das Entfetten und Vorgerben von Pickelblößen wird in bekannter Weise, z. B. im Gerbfaß durchgeführt. Dabei werden die Alkalialuminumsilicate vorzugsweise in Kombination mit Tensiden, insbesondere anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt. Als anionische Tenside kommen vor allem höhere Sulfate oder Sulfonate mit 8 - 18 C-Atomen in Betracht, wie primäre und sekundäre Alkylsulfate, Alkylsulfonate oder Alkylarylsulfonate. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise die Addukte von 5 bis 30 Mol Äthylenoxid an höhere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren oder Fettamine mit 8 - 18 C-Atomen. Die anionischen und nichtionischen Tenside können mit Vorteil im Gemisch aber auch einzeln je nach dem Waschgut eingesetzt werden. Daneben steht die Möglichkeit, die Alkalialuminumsilicate als gesonderte Hilfsmittel konventionellen Flotten zuzusetzen oder sie in Verbindung mit einem geringen Anteil an sauren Chromgerbstoffen kombiniert anzuwenden.

Im Falle des erfindungsgemäßen Prozesses benötigt man 10 - 50 g/l an Tensiden und 10 - 50 g/l an Alkalialuminumsilikat.

Zur Unterstützung der fettlösenden Wirkung der Reinigungsflotte beim Entfetten stark fetthaltiger Pickelblößen können weiterhin Fettlösungsmittel in Mengen von 50 - 100 g/l zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel werden ausgewählt aus der Gruppe der Petrolkohlenwasserstoffe, Hydroaromaten, Alkylbenzole und Mineralöle. Im allgemeinen kann jedoch auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichtet werden.

Die Gerbung von Pelzfellern und Leder wird ebenfalls in üblicher Weise durchgeführt, wobei je nach Lederart die bekannten Gerbstoffe, z. B. vegetabilisch-synthetische Gerbstoffe, Chromgerbstoffe usw. unter Zusatz von Elektrolyten, wie Kochsalz, anorganischen oder organischen Säuren, wie Schwefelsäure, Ameisensäure oder Essigsäure usw. eingesetzt werden. Pickel und Gerbung können in bekannter Weise miteinander kombiniert werden. Anschließend kann eine Nachgerbung und Fettung des Leders erfolgen.

Der Einsatz von Alkalialuminiumsilikaten bei den genannten Gerbprozessen beträgt 5 - 80 g/l Gerbbrühe.

Auch bei der Neutralisation des Leders können Alkalialuminumsilikate mit Vorteil verwendet werden, da sie sich im sauren Medium unter Säurebindung und Bildung von Alkali- und Aluminiumsalzen sowie polymeren Kieselsäuren zersetzen. Man benötigt in diesem Falle 2 bis 20 g/l an Alkalialuminiumsilikat.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der feinteiligen, wasserunlöslichen Alkalialuminiumsilikate werden die eingangs geschilderten Vorteile gegenüber den herkömmlichen Prozessen erzielt. Die Alkalialuminiumsilikate lassen sich als trockene Pulver durch Einröhren in Wasser oder Dispergiermittel enthaltende Lösungen leicht in stabile Dispersionen überführen und in dieser Form gut handhaben und ohne Schwierigkeiten mit Wasser verdünnen.

Herstellung geeigneter Alkalialuminumsilikate

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde die Aluminatlösung unter starkem Rühren mit der Silikatlösung versetzt. Gerührt wurde mit einem Rührer mit Dispergierscheibe bei 3000 Umdrehungen/min. Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumaluminumsilikat. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes in einem Kristallisationsbehälter überführt, wo sie 6 Stunden bei 90°C unter Rühren (250 Umdrehungen/min.) zum Zwecke der Kristallisation verblieb. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von ca. 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet. Anstelle der getrockneten Natriumaluminumsilikate wurde zur Herstellung der Seifhilfsmittel auch die Suspension des Kristallisationsproduktes bzw. der Kristallbrei verwendet. Die Wassergehalte wurden durch einstündigiges Erhitzen der vorgetrockneten Produkte auf 800°C bestimmt. Die bis zum pH-Wert von ca. 10 gewaschenen bzw. neutralisierten und dann getrockneten Natriumaluminumsilikate wurden anschließend in einer Kugelmühle gemahlen. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe einer Sedimentationswaage bestimmt.

/17

809885/0151

D. T. 1984

Das Ca-Bindevermögen der Al-Silikate wurde in der folgenden Weise bestimmt:

1 l einer wässrigen, 0,594 g CaCl<sub>2</sub> (= 300 mg CaO/l = 30° dH) enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat versetzt (auf AS bezogen). Dann wird die Suspension 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 22° C (- 2° C) kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminiumsilikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates. Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg CaO/g AS nach der Formel: (30 - x) . 10.

Bestimmt man das Calciumbindenmögen bei höheren Temperaturen, z.B. bei 60° C, so findet man durchweg bessere Werte als bei 22° C.

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminumsilikat A:

Fällung: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

17,7 % Na<sub>2</sub>O, 15,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
66,6 % H<sub>2</sub>O

0,15 kg Ätznatron

9,420 kg Wasser

2,445 kg einer aus handelsüblichem Wasserglas und leicht alkalilöslicher Kieselsäure frisch hergestellten, 25,8 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung  
1 Na<sub>2</sub>O · 6,0 SiO<sub>2</sub>

Kristallisation: 6 Stunden bei 90° C

Trocknung: 24 Stunden bei 100° C

Zusammensetzung: 0,9 Na<sub>2</sub>O · 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2,0% SiO<sub>2</sub> · 4,3 H<sub>2</sub>O  
(= 21,6 % H<sub>2</sub>O)

Kristallisationsgrad: voll kristallin.

Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Bei der durch Sedimentationsanalyse bestimmten Teilchengröße-verteilung ergab sich das Teilchengröße-maximum bei 3 - 6  $\mu$ .

Das Natriumaluminiumsilikat A zeigt im Röntgenbeugungsdiagramm folgende Interferenzlinien:

d-Werte, aufgenommen mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung in Å

I

- 12,4

- 8,6

- 7,0

- 4,1 (-)

- 3,68 (+)

- 3,38 (+)

- 3,26 (+)

- 2,96 (+)

- 2,73 (+)

- 2,60 (+)

Es ist durchaus möglich, daß im Röntgenbeugungsdiagramm nicht alle diese Interferenzlinien auftreten, insbesondere wenn die Aluminiumsilikate nicht voll durchkristallisiert sind. Daher wurden die für die Charakterisierung dieser Typen wichtigsten d-Werte mit einem "(-)" gekennzeichnet.

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminiumsilikat B:

Fällung: 7,63 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung 13,2 % Na<sub>2</sub>O; 8,0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 78,8 % H<sub>2</sub>O;  
2,37 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0 % Na<sub>2</sub>O; 26,9 % SiO<sub>2</sub>; 65,1 % H<sub>2</sub>O;

Ansatzverhältnis

im Mol: 3,24 Na<sub>2</sub>O; 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,78 SiO<sub>2</sub>; 70,3 H<sub>2</sub>O;

Kristallisation: 6 Stunden bei 90°C;

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C;

Zusammensetzung  
des getrockneten  
Produktes:

0,99 Na<sub>2</sub>O · 1,00 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1,83 SiO<sub>2</sub>  
4,0 H<sub>2</sub>O; (= 20,9 % H<sub>2</sub>O)

/19

809885/0151

ORIGINAL INSPECTED

**Kristallform:** kubisch mit stark abgerundeten Ecken und Kanten;

**mittlerer Partikeldurchmesser:** 5,4  $\mu$

**Calciumbindevermögen:** 172 mg. CaO/g Aktivsubstanz

**Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminumsilikat C:**

**Fällung:** 12,15 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung 14,5 %  $Na_2O$ ; 5,4 %  $Al_2O_3$ ; 80,1 %  $H_2O$ ; 2,87 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0 %  $Na_2O$ ; 26,9 %  $SiO_2$ ; 65,1 %  $H_2O$ ;

**Ansatzverhältnis in Mol:** 5,0  $Na_2O$ ; 1,0  $Al_2O_3$ ; 2,0  $SiO_2$ ; 100  $H_2O$ ;

**Kristallisation:** 1 Stunde bei 90°C;

**Trocknung:** Heißzerstäubung einer Suspension des gewaschenen Produktes (pH 10) bei 295°C; Feststoffgehalt der Suspension 46 %;

**Zusammensetzung des getrockneten Produktes:** 0,96  $Na_2O$  · 1  $Al_2O_3$  · 1,96  $SiO_2$  · 4  $H_2O$ ;

**Kristallform:** kubisch mit stark abgerundeten Ecken und Kanten; Wassergehalt 20,5 %;

**mittlerer Partikeldurchmesser:** 5,4  $\mu$ .

**Calciumbindevermögen:** 172 mg CaO/g Aktivsubstanz.

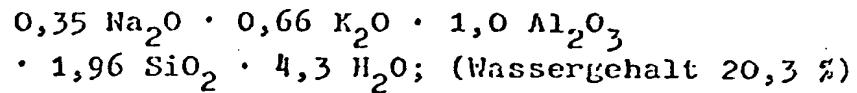
**Herstellungsbedingungen für das Kaliumaluminumsilikat D:**

Es wurde zunächst das Natriumaluminumsilikat C hergestellt. Nach Absaugen der Mutterlauge und Waschen der Kristallmasse mit entmineralisiertem Wasser bis zum pH-Wert 10 wurde der Filterrückstand in 6,1 l einer 25 %igen KCl-Lösung aufgeschlämmt. Die Suspension wurde kurzzeitig auf 80 - 90°C

erhitzt; dann wurde abgekühlt und wieder abfiltriert und gewaschen.

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C;

Zusammensetzung des getrockneten Produktes



Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminumsilikat E:

Fällung: 0,76 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung:

36,0 % Na<sub>2</sub>O, 59,0 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,0 % Wasser

0,94 kg Aktznatron;

9,49 kg Wasser;

3,94 kg einer handelsüblichen Natriumsilikat-lösung der Zusammensetzung:

· 8,0 % Na<sub>2</sub>O, 26,9 % SiO<sub>2</sub>, 65,1 % H<sub>2</sub>O;

Kristallisation: 12 Stunden bei 90°C;

Trocknung: 12 Stunden bei 100°C;

Zusammensetzung: 0,9 Na<sub>2</sub>O · 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3,1 SiO<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O;

Kristallisationsgrad: voll kristallin.

Das Teilchengrößenmaximum lag bei 3 - 6 μ.

Calciumbindevermögen: 110 mg CaO/g Aktivsubstanz.

809885/0151

Das Aluminiumsilikat E zeigt im Röntgenbeugungsdiagramm folgende Interferenzlinien:

d-Werte, aufgenommen mit Cu-K<sub>x</sub>-Strahlung in Å

14,4

8,8

4,4

3,8

2,88

2,79

2,66

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminiursilikat (F):

Fällung: 10,0 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung:

0,84 kg NaAlO<sub>2</sub> + 0,17 kg NaOH +  
1,83 kg H<sub>2</sub>O;

7,16 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0 % Na<sub>2</sub>O,  
26,9 % SiO<sub>2</sub>, 65,1 % H<sub>2</sub>O;

/22

809885/0151

ORIGINAL INSPECTED

Kristallisation: 4 Stunden bei  $150^{\circ}\text{C}$ ;

Trocknung: Heißzerstäubung einer 30 %igen Suspension des gewaschenen Produktes (pH 10);

Zusammensetzung des getrockneten Produktes:  $0,98 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,12 \text{ SiO}_2 \cdot 4,9 \text{ H}_2\text{O}$ ;

Die Partikel besitzen Kugelgestalt; der Kugeldurchmesser beträgt im Durchschnitt etwa 3 - 6  $\mu$ .

Calciumbindevermögen: 132 mg CaO/g Aktivsubstanz bei  $50^{\circ}\text{C}$ .

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminumsilikat G:

Fällung: 7,31 kg Aluminat (14,8 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 9,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 76,0 %  $\text{H}_2\text{O}$ )  
2,69 kg Silikat (8,0 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 26,9 %  $\text{SiO}_2$ , 65,1 %  $\text{H}_2\text{O}$ );

Ansatzverhältnis in Mol: 3,17  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,82  $\text{SiO}_2$ , 62,5  $\text{H}_2\text{O}$ ;

Kristallisation: 6 Stunden bei  $90^{\circ}\text{C}$ ;

Zusammensetzung des getrockneten Produktes: 1,11  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,89 \text{ SiO}_2 \cdot 5,1 \text{ H}_2\text{O}$   
(= 16,4 %  $\text{H}_2\text{O}$ );

Kristallstruktur: Strukturelle Mischtype im Verhältnis 1:1;

Kristallform: abgerundete Kristallite;

Mittlerer Partikeldurchmesser: 5,6  $\mu$ .

Calciumbindevermögen: 105 mg CaO/g Aktivsubstanz bei  $50^{\circ}\text{C}$ .

Herstellungsbedingungen für das aus Kaolin hergestellte Natriumaluminumsilikat II:

1. Destrukturierung von Kaolin

Zur Aktivierung des natürlichen Kaolins wurden Proben von 1 kg 3 Stunden lang auf 700°C im Schamottetiegel erhitzt. Dabei wandelte sich der kristalline Kaolin  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in den amorphen Metakaolin  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$  um.

2. Hydrothermale Behandlung des Metakaolins

In einem Rührgefäß wurde Alkalilaune vorgelegt und der calcinierte Kaolin bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C eingerührt. Die Suspension wurde unter Rühren auf die Kristallisationstemperatur von 70 bis 100°C gebracht und bei dieser Temperatur bis zum Abschluß des Kristallisationsverganges gehalten. Anschließend wurde die Mutterlaune abgesaugt und der Rückstand mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von 9 bis 11 aufwies. Der Filterkuchen wurde getrocknet und anschließend zu einem feinen Pulver zerdrückt, bzw. es wurde zur Entfernung der beim Trocknen entstandenen Agglomerate gemahlen. Dieser Mahlprozeß entfiel, wenn der Filterrückstand feucht weiterverarbeitet wurde oder wenn die Trocknung über einen Sprühtrockner oder Stromtrockner vorgenommen wurde. Die hydrothermale Behandlung des calcinierten Kaolins kann auch nach einer kontinuierlichen Arbeitweise durchgeführt werden.

Ansatz: 1,65 kg calcinierter Kaolin  
13,35 kg NaOH 10 %ig, Vermischen bei Raumtemperatur;

Kristallisation: 2 Stunden bei 100°C;

Trocknung: 2 Stunden bei 160°C im Vakuumtrockenschrank;

Zusammensetzung: 0,88  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,14 \text{SiO}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  (= 18,1 %  $\text{H}_2\text{O}$ );

Kristallstruktur: Strukturelle Mischtype wie Na-Aluminumsilikat G, jedoch Verhältnis 8:2.

Mittlerer Teilchendurchmesser: 7,0  $\mu$ .

Calciumbindevermögen: 126 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Herstellungsbedingungen für das aus Kaolin hergestellte Natriumaluminumsilikat J:

Die Destrukturierung des Kaolins und die hydrothermale Behandlung erfolgte in analoger Weise wie bei H angegeben.

Ansatz: 2,6 kg calcinierter Kaolin,  
7,5 kg NaOH 50 %-ig,  
7,5 kg Wasserglas,  
51,5 kg entionisiertes Wasser,  
Vermischen bei Raumtemperatur;

Kristallisation: 24 Stunden bei 100°C, ohne Rühren;

Trocknung: 2 Stunden bei 160°C im Vakuumtrockenschrank;

Zusammensetzung:  $0,93 \text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,60 \text{SiO}_2 \cdot 6,8 \text{H}_2\text{O}$   
(= 24,6 % H<sub>2</sub>O);

Kristallstruktur: Natriumaluminumsilikat J) nach vorstehender Definition, kubische Kristallite;

Mittlerer Teilchendurchmesser: 8,0  $\mu$ .

Calciumbindevermögen: 105 mg CaO/g Aktivsubstanz.

B e i s p i e l eBeispiel 1Entfettung und Vorgerbung von Schafpickelblößen für vegetabil gegerbte Futterleder:

Schafpickelblößen (pH 1,8 in der Blöße) werden mit

50 % Wasser 38°C,  
 3 % Alkylphenolpolyglykoläther (9,5 ÄO),  
5 % Na-Al-Silikat nach Beispiel A, B, E,

90 Minuten im Faß gewalkt, anschließend mit 100 % Wasser von 38°C verdünnt und weiter 60 Minuten gewalkt (pH der Blöße 3,8 - 4,0). Die Flotte wird verworfen und mit Wasser bei 35°C 15 Minuten gespült.

Gerbung:

Die entfetteten und vorgegerbten Blößen werden mit

100 % Wasser 25°C,  
 10 % eines synthetischen hell- und mild-gerbenden Gerbstoffes handelsüblicher Art 15 Minuten gewalkt,  
 anschließend  
 4 % Zusatz eines handelsüblichen gerbstoffbeständigen Fettungsmittels, 45 Minuten in derselben Flotte gewalkt,  
  
 10 % Mimosa-Gerbstoff (Pulver) } gemeinsam  
 10 % Quebracho-Gerbstoff (Pulver) } zugesetzt  
 und 4 Stunden gegerbt.

Die Leder werden anschließend in neuer Flotte mit 100 % Wasser und 0,5 % Oxalsäure 30 Minuten behandelt und aufgehellt, wobei der pH-Wert im Bad sich auf etwa 4,1 - 4,2 einstellt.

Nach 10-minütigem Spülen der Leder bei 25°C werden die Leder in üblicher Weise ausgereckt und hängegetrocknet.

Ohne die ökologisch bedenklichen sonst notwendigen höheren Salz- oder Polyphosphatmengen bei der Entfettung und Vorgerbung erhält man Futterleder guter Qualität.

Beispiel 2

Entfettung und Vorgerbung von Schafspickelblößen für chromgegerbte Nappa-Bekleidungsleder:

Die entfleischten Pickelblößen werden wie bei Beispiel 1 entfettet und vorgegerbt (pH 3,8 - 4,0 in der Blöße). Anschließend wird bei 35°C gespült, bis die Flotte klar abläuft.

Gerbung:

100 % Wasser 25°C,  
5 % eines handelsüblichen chromgerbstoffbeständigen synthetischen hellgerbenden Gerbstoffes,  
30 Minuten im Faß, anschließend Zusatz von  
20 % eines handelsüblichen mildgerbenden Chromgerbstoffes;  
Gerbdauer 5 Stunden (pH ca. 3,8 im Bad),  
Leder 1 - 2 Tage aufgebockt, anschließend gefalzt.

Nachgerbung:

200 % Wasser 45°C  
10 Minuten gespült, neue Flotte,  
100 % Wasser 45°C,  
3 % eines mildgerbenden handelsüblichen Chromgerbstoffes - 15 Minuten Laufzeit,

/27

809885/0151

2 % eines chromgerbstoffbeständigen und lichtbeständigen Fettungsmittels - 45 Minuten,  
4 % eines mildgerbenden, neutralen Hilfsgerbstoffes - Laufzeit 30 Minuten,  
pH 4,4 im Bad, anschließend spülen bei 50°C - 10 Minuten.

Fettung:

150 % Wasser 50°C,  
5-7 % handelsübliche weichmachende native oder synthetische Lederfettungsmittel, Laufzeit 45 Minuten.

Die Leder werden in üblicher Weise weiterbearbeitet und hängetrocknet. Man erhält auf diese Weise ohne die sonst übliche und notwendige Mitverwendung von Kochsalz oder Polyphosphaten zur Entpickelung und Entfettung Nappaleder guter Qualität.

Beispiel 3

Schaffellgerbung:

Gut gewaschene und evtl. gebleichte Schaffelle werden 15 Minuten gespült bei 35°C im Fellhaspel.

Pickel und Gerbung:

Wasser 30 - 35°C, Flottenverhältnis 1:20.  
60 g/l Kochsalz,  
5 g/l eines handelsüblichen elektrolytbeständigen Pelzfettungsmittels,  
Laufzeit 30 Minuten,  
5 g/l organische niedermolekulare Säuren,  
z.B. Essigsäure/Ameisensäuregemische, Laufzeit 3 Stunden über Nacht im Bad stehen lassen,

/28

809885/0151

4-5 g/l handelsüblicher Pulverchromerbstoff,  
7 g/l Na-Al-Silikat nach Beispiel A, B, C,  
Laufzeit 3 Stunden, anschließend über Nacht stehen lassen  
(pH ca. 4,0 in der Flotte),  
anschließend 15 Minuten spülen, aufbocken und hängen-trocknen.

Auf diese Weise werden zwischen 1/3 und der Hälfte der sonst üblichen Chromerbstoffmenge eingespart, wodurch der ökologisch bedenkliche Chromgehalt im Abwasser, ohne daß die Qualität der Schaffelle leidet, auf ca. 0,5 g/l fällt.

#### Beispiel 4

##### Chromgerbung von Rindoberleder:

In üblicher Weise geäscherte, entkälkte und gebeizte Rindsblöße wird nach kurzem Spülen bei 20°C gepickelt mit:

##### Pickel und Gerbung gemeinsam:

100 % Wasser 20°C,  
7 % Kochsalz,  
Laufzeit 10 Minuten, anschließend Zusatz von  
0,6 % Ameisensäure, Laufzeit 20 Minuten,  
0,6 % Schwefelsäure, Laufzeit 2 Stunden  
über Nacht im Bad (pH 3,5 in der Blöße),  
8 % eines handelsüblichen Pulverchromerbstoffes,  
3 % Na-Al-Silikat nach Beispiel A, C, D,  
Laufzeit 5 Stunden (pH ca. 3,8 im Bad).

Die gegerbten Leder werden über Nacht aufgebockt, anschließend gefalzt, neutralisiert, nachgegerbt und gefettet.  
Anschließend werden die Leder in üblicher Weise getrocknet und fertiggestellt.

Auf diese Weise kann der angebotene Chromgerbstoff von normalerweise 10 % auf weniger als 8 % ohne Qualitätsminderung der Leder gesenkt werden, wobei der Chromgehalt im Abwasser von ca. 8 g/l Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf weniger als 1 g/l gesenkt werden kann.

#### Beispiel 5

##### Neutralisation von Rindoberleder:

Vorarbeiten erfolgen wie bei Beispiel 4.

##### Neutralisation:

Gefalzte Leder (pH 3,7 - 4,2)

Spülen bei 35°C - 10 Minuten.

100 % Wasser 35°C,

0,5 - 1 % Na-Al-Silikat nach Beispiel B, G, F,

Laufzeit 30 Minuten,

pH im Lederschnitt 4,5 - 4,7.

Weitere Arbeiten wie bei Beispiel 4.

Man erhält auf diese Weise eine Neutralisationswirkung, verbunden mit einer gewissen Nachgerbung, wobei eine Narbenverfestigende Wirkung beobachtet wird.

#### Beispiel 6

##### Gerbung von weißen Rindledern:

Vorbehandlung der Blößen incl. Entkälzung und Beize erfolgt in üblicher Weise.

##### Pickel und Gerbung gemeinsam:

100 % Wasser 20°C,

7 % Kochsalz,

Laufzeit 10 Minuten,

/30

809885/0151

0,7 % Ameisensäure - 15 Minuten,  
0,7 % Schwefelsäure - 2 Stunden.

Über Nacht bleiben die Blößen im Pickelbad (pH 3,2 im Blößenschnitt).

8 % Na-Al-Silikat nach Beispiel A, C, D, F in das gleiche Bad,  
1,5 % Schwefelsäure - Laufzeit 5 Stunden  
(pH ca. 4,2 im Bad).  
Anschließend aufbocken und falzen.

Nachgerbung und Fettung:

Die gefalzten Leder werden 10 Minuten bei 40°C gespült und in neuer Flotte behandelt mit:

100 % Wasser 40°C,  
6 % eines neutralen milden und hellgerbenden synthetischen Hilfsgerbstoffes.  
30 Minuten Laufzeit.

10 % eines für weiße Leder geeigneten handelsüblichen elektrolyt- und gerbstoffbeständigen Fettlickers.  
Laufzeit 45 Minuten.

4 % eines handelsüblichen Weißgerbstoffes.  
Laufzeit 30 Minuten in derselben Flotte.

Neue Flotte.

200 % Wasser 45°C,  
0,3 % Oxalsäure,  
Laufzeit 15 Minuten.

Leder aufbocken und hängetrocknen.

Durch diese Kombination von Na-Al-Silikaten mit Weißgerbstoffen erhält man im Vergleich zur üblichen Gerbung mit Aluminiumgerbstoffen und Weißgerbstoffen ein volleres Leder mit besserer Wasserfestigkeit handelsüblicher Qualität.

809885/0151

THIS PAGE BLANK (USPTO)